

Our Docket No.: 96790P453
Express Mail No.: EV372848925US

UTILITY APPLICATION FOR UNITED STATES PATENT
FOR
METHOD OF MANUFACTURING ELECTRON-EMITTING SOURCE

Inventor(s):

Junko Yotani
Sashiro Uemura
Hiroyuki Kurachi

Blakely, Sokoloff, Taylor & Zafman LLP
12400 Wilshire Boulevard, 7th Floor
Los Angeles, CA 90025
Telephone: (310) 207-3800

SPECIFICATION

Title of the Invention:

電子放出源の製造方法

Background of the Invention:

本発明は、電子放出源の製造方法に関する。

従来より、F E D (Field Emission Display)や蛍光表示管などでは、電子放出源としてC N T (Carbon Nano Tube)やC N F (Carbon Nano Fiber)等のナノチューブ状繊維が利用されている。このようなC N Tを、図8に示す。この図8に示すように、従来のC N Tは、カソード基板に対して垂直に配設されている（特開平11-329312号参照）。

また、印刷法により上述したようなC N Tをカソード基板上に配設する方法もある。この場合、基板にC O₂レーザやY A Gレーザを照射し、表面のフィラーや混在しているグラファイト微粒子などを除去することにより、電子放出源となるC N Tを基板表面に露出させている（特開2000-36243号参照）。

また、熱C V D法によりカールしたC N Tをカソード基板上に形成する方法もある（特開2001-229806号参照）。

しかしながら、カソード基板上に配設されたC N Tに高さの違いが生じると、その違いがわずかな値であっても最も高いC N Tに局所的な電界集中が起こり、エミッションが局所的に起こるといった問題が発生していた。

また、その局所的なエミッションは、C N Tの破壊を引き起こし、このC N Tの破壊が次々と生じるという問題も発生していた。このような局所的な電界集中やC N Tの破壊が発生すると、電子放出源から安定したエミッションが得られない。

また、C N Tが絡み合った状態で配設されたカソードにおいても、電界が印加されにくい箇所が発生し、均一なエミッションが得られていなかった。

このため、従来より、安定したエミッションが得られる電子放出源が待望されていた。

Summary of the Invention:

本発明は、安定したエミッションを得ることができる電子放出源の製造方法を提供することを目的とする。

このような目的を達成するために、本発明による電子放出源の製造方法は、基板にカールしたナノチューブ状繊維からなる被膜を形成するステップと、基板上に形成された被膜に基板に対して垂直にレーザを照射するステップとを備える。

Brief Description of the Drawings:

Fig. 1 本実施例にかかる光源管の断面図である。

Fig. 2 電着法により生成された被膜 7 の電子顕微鏡写真である。

Fig. 3 レーザ照射前のカソード構造体 5 の電子放出密度を示す図である。

Fig. 4 従来のカソード構造体の電子放出密度を示す図である。

Fig. 5 レーザ照射後の被膜 7 の電子顕微鏡写真である。

Fig. 6 レーザ照射前の被膜 7 の電子顕微鏡写真である。

Fig. 7 レーザ照射後のカソード構造体 5 の電子放出密度を示す図である。

Fig. 8 従来の CNT の状態を示す電子顕微鏡写真である。

Detailed Description of the Preferred Embodiments:

以下、図面を参照して本発明の実施例について詳細に説明する。

図 1 において、全体を符号 1 で示す光源管は、円筒形のガラス管の一端に透光性を有するフェースガラスが低融点フリット (frit) ガラスで接着固定され、他端に複数のリードピンが挿通されるとともに排気管が一体的に形成されたステム (stem) ガラスが溶着されて形成された真空外囲器 2 を有し、この真空外囲器 2 内は $10^{-3} \sim 10^{-6}$ Pa 程度の圧力に真空排気されている。

真空外囲器 2 内部には、フェースガラスが設けられた端部側にフェースガラスに対向する面に蛍光体（図示せず）が被着したアノード 3 が配置され、このアノード 3 に対向して略箱状のゲート構造体 4 がアノード 3 の方向にメッシュ部 4-1 を向けて配設され、このゲート構造体 4 の中にカソード構造体 5 が絶縁体を介して配設されている。そして、アノード 3、ゲート構造体 4 およびカソード構造体 5 のそれぞれには、真空外囲器 2 の外に引き出されたリードピンを介して電圧が印加される。

金属基板からなるアノード 3 は、ゲート構造体 4 およびカソード構造体 5 のそれぞれに対して略平行に設置される。

金属基板からなるゲート構造体 4 は、メッシュ部 4-1 とこのメッシュ部 4-1 をカソードより所定の間隔だけ離間させて指示する周辺部 4-2 とから構成される。

カソード構造体 5 は、金属基板からなるカソード 6 のゲート構造体 4 に対向する表面に電子放出材料として CNT からなる被膜 7 が配置されている。

カソード 6 は、鉄、ニッケル等を主成分とする合金から構成される。なお、カソード 6 には、鉄を使用することもできる。この場合、工業用純鉄（99.96 Fe）を使用するが、その純度は特に規定の純度が必要なわけではなく、例えば、純度 97% や 99.9% などでもよい。また、カソード 6 には、鉄を含む合金としては、例えば、42 合金や 42-6 合金などが使用できるが、これに限られるものではない。

本実施例において、カソード 6 には、ピッチ $450\mu\text{m}$ 、ライン幅 $80\mu\text{m}$ の六角構造をしたメッシュが形成されているが、メッシュの貫通口の開口部の形状は、金属基板上で被膜の分布が均一となるものであればどのような形状でもよく、開口部の大きさが同一である必要はない。例えば、開口部の形状が三角形、四角形、六角形などの多角形やこれら多角形の角を丸めたもの、または円形や楕円形などでもよい。また、金属部分の隣り合う貫通孔の間の断面形状は、方形に限られるものではなく、例えば、円形や楕円形などの曲線で構成されたものや、三角形、四角形、六角形などの多角形やこれらの多角形の角を丸めたものなどでも何でもよい。

次に、被膜 7 のカソード 6 への配設方法について説明する。被膜 7 は、電着法、熱 C V D 法、スプレー法等で製造することができる。

最初に、電着法による C N T の配設方法について説明する。

まず、アーク放電等の方法で生成した C N T 1 0 0 m g を、硝酸中で還流して触媒金属等の不純物を取り除き、イソプロピルアルコール（I P A）1 0 0 c c 中に入れ、超音波や界面活性剤を用いて I P A 中に均一に分散させた電着溶液を作製する。次に、カソード 6 と、ステンレスからなる対向電極とを、1 0 m m の間隔を空けて平行になるように電着溶液中に設置し、5 0 V の電圧を 1 分間加える。電圧を加えた後、金属基板を電着溶液から引き出し、乾燥させると、カソード 6 上には、図 2 に示すような被膜 7 が形成される。

被膜 7 を構成するナノチューブ状繊維は、太さが 1 n m 以上 1 μ m 未満程度で、長さが 1 μ m 以上 1 0 0 μ m 未満程度の炭素で構成された物質であり、グラファイトの単層が円筒状に閉じ、かつ円筒の先端部に五員環が形成された単層構造のカーボンナノチューブや、複数のグラファイト層が入れ子構造的に積層し、それぞれのグラファイト層が円筒状に閉じた同軸多層構造のカーボンナノチューブであってもよいし、構造が乱れて欠陥を持つ中空のグラファイトチューブやチューブ内に炭素が詰まったグラファイトチューブでもよい。また、これらが混在したものであってもよい。これらのナノチューブ状繊維は、一端が板状金属部材の表面や貫通孔壁に結合するとともに、図 2 によく示されるようにカールしたり互いに絡み合ったりして格子を構成する金属部分を覆い、綿状の被膜を形成している。この場合、被膜 7 は、カソード 6 を約 5 μ m の厚さで覆い、滑らかな曲面を形成している。

次に、熱 C V D 法による被膜 7 の配設方法について説明する。

反応容器にカソード 6 を入れて真空に排気した後、一酸化炭素ガスを 5 0 0 s c c m、水素ガスを 1 0 0 0 s c c m の比率で導入して 1 気圧に保ち、赤外線ランプで板状金属部材を 5 5 0 ～ 6 0 0 $^{\circ}$ C で 3 0 分間加熱する。すると、カソード 6 上には、上述した電着法の場合と同様の被膜 7 が生成される。

次に、スプレー法による被膜 7 の配設方法について説明する。

まず、電着法の場合と同様、CNT を IPA 中に均一に分散させた溶液を作製する。この作製した溶液をエアブラシにより、エア圧力 0.1 MPa でエアブラシの吹きだし口から約 10 cm 離れたカソード 6 に溶液を吹き付ける。ここで、あらかじめ基板を加熱しておいて、溶液が蒸発し易くしておいてもよい。すると、カソード 6 上には、上述した電着法や熱 CVD 法の場合と同様の被膜 7 が生成される。

上述したような方法で配設されたカソード構造体 5 の電子放出の均一性について測定した結果を図 3 に示す。ここで、図 3 と図 4 を参照して、本実施例にかかるカソード構造体 5 と従来のカソード構造体の電子放出密度について比較する。なお、図 3、4 は、カソード構造体における電子放出の均一性を X 方向、Y 方向とも 40 μ m 間隔で設けた測定点ごとの電流密度を示し、ピークが 0.1 mA/cm² でレベリングしてある。

図 4 に示す CNT を垂直に配設したカソード構造体は、CNT に高さの違いが生じているため、エミッションが局所的に起こっていることがわかる。

一方、図 3 に示す本実施例のレーザ照射前のカソード構造体 5 は、CNT がカールしたり絡み合うことにより綿状の被膜 7 が形成され、この被膜 7 が滑らかな表面を有するので、カソード構造体 5 全体に均一に電界が印加され、結果としてエミッションがカソード構造体 5 全体から起こっていることがわかる。

このように、本実施例によれば、綿状の被膜 7 を形成することにより、エミッションがカソード構造体 5 全体から起こり、安定したエミッションを得ることができる。

次に、本実施例では、上述したような方法で被膜 7 を形成した後、この被膜にレーザを照射する。このレーザ照射は、大気中、窒素等のガス雰囲気中また真空中などにおいて行われ、レーザのエネルギー密度は 5 ～ 500 mJ/cm²、好ましくは 10 ～ 150 mJ/cm² 程度がよい。このため、レーザとしては、例えば XeCl レーザ、KrF レーザ等のエキシマレーザを用いることができる。このようなレーザを、カソード 6 の被膜 7 が配置された面に対して垂直方向から被膜 7 全体をビームの直径間隔で走査し、被膜 7 全体または一部を一様に照

射すると、図5に示すような被膜が形成される。

次に、レーザ照射前の被膜7と、レーザ照射後の被膜7の状態を図5、6を参照して説明する。ここで、図5、6に示される被膜7は、熱CVD法で形成されたものである。

図5に示すレーザ照射後の被膜7は、レーザ照射によりCNTが切断されるため、CNTの密度が低く、かつCNTの端部も多いことがわかる。

一方、図6に示すレーザ照射前の被膜7は、CNTが混んでおり、CNTの密度が高い。また、1つ1つのCNTが長いため、電子放出源となるCNTの端部が少ないことがわかる。

次に、図3と図7を参照して、レーザ照射前の被膜7とレーザ照射後の被膜7の電子放出の均一性について比較する。ここで、図3および図7は、それぞれ同じ条件の下での実験結果であり、カソード構造体における電子放出の均一性をX方向、Y方向とも $40\mu\text{m}$ 間隔で設けた測定点ごとの電流密度を示している。なお、表示画面の都合上、図3および図7では、表示ピークを $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ でレベリングしている。したがって、図3および図7において、グラフの上方または上端が平らな部分、すなわち水平な直線で表現されている部分は、電流密度が $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ を超えていることを意味する。

図3（レーザ照射前）は図7（レーザ照射後）に比べて、グラフの上端が平らな部分が多いことがわかる。これは、上述したようにピークを $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ でレベリングしているので、図3に示すレーザ照射前のカソード構体5の電流密度は、 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ より高い部分が多いことを意味する。実験結果によると、最大電流密度は、レーザ処理前が $3.84\text{mA}/\text{cm}^2$ 、レーザ処理後が $0.37\text{mA}/\text{cm}^2$ であり、レーザ処理後の方が約1桁ほど低い値を示している。したがって、レーザ照射後のカソード構体5は、CNTを切断することにより被膜7の表面が一様な高さに形成されるので、局所的な電界集中を防ぐことができ、安定したエミッションを得られることがわかる。

また、実験結果によると、カソード構造体5に流れるトータル電流は、レーザ照射前が 1.72mA 、レーザ照射後が 1.65mA であり、両者ともほぼ同じである。上述したよう

に最大電流密度はレーザ照射前と照射後で異なるが、トータル電流はレーザ照射前と照射後ではほぼ同じというこの結果によると、レーザ照射後のカソード構体 5 では、レーザにより CNT が切断されることによりエミッションサイトとなる CNT の端部が増加し、被膜 7 全体から均一なエミッションが得られているということがわかる。

さらに、実験結果によると、同じ電流量（トータル電流）を得るために必要な電圧は、レーザ照射前が 9 4 5 V、レーザ照射後が 7 2 5 V となっており、レーザ照射後の方が低くなっている。これは、被膜 7 における CNT の密度が関係している。すなわち、CNT の密度が高いと、エミッションサイトとなる CNT の端部を覆う被膜 7 を構成する CNT は、その端部近傍にエミッションに必要な電界が付加されるのを阻害してしまう。このため、CNT の密度が高いレーザ照射前のカソード構体 5 は、高電圧を印加しなければ電子を引き出すことができない。一方、レーザ照射後のカソード構体 5 は、レーザ照射により CNT が切断され、CNT の密度が最適化されているため、低い電圧で電子を引き出すことが可能となっている。

以上説明したように、本発明によれば、基板に配置されたカールしたナノチューブ繊維からなる被膜にレーザを照射することにより、被膜の表面が一様な高さに形成され、局所的な電界集中を防ぐことができるので、安定したエミッションを得ることができる。また、エミッションサイトとなるナノチューブ状繊維の端部の数が多くなるので、被膜全体からの均一なエミッションを得ることができる。さらに、レーザ照射によりナノチューブ状繊維が切断され、ナノチューブ状繊維の密度が最適化されているため、低い電圧でエミッションを得ることも可能となる。